

DECORATIVE SELF-ADHESIVE SHEET OR TAPE

Patent number: JP2003476
Publication date: 1990-01-09
Inventor: TSUBOTA FUKUJI; others: 02
Applicant: SHINKO KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: C09J7/02; C09J175/04
- european:
Application number: JP19880148965 19880616
Priority number(s):

Abstract of JP2003476

PURPOSE: To obtain the subject sheet or tape excellent in heat resistance, weatherability, and moisture resistance, leaving no adhesive when peeled after being stuck to an adherend, and easy to peel even when the adhesive surfaces adhere to each other by forming a specified polyurethane self-adhesive composition layer on one side of a decorative base material.

CONSTITUTION: A decorative base material is provided on one side thereof with a self-adhesive composition layer which contains as its essential constituent a polyurethane self-adhesive composition prepared from a low-molecular polyolefin polyol having terminal OH groups and a number-average molecular weight of 500 to 5,000, wherein the average number of OH groups per molecule is preferably 1.5 to 8.0, and a polyisocyanate compound substantially comprising a divalent isocyanate (e.g., diphenylmethane 4,4'-diisocyanate). If necessary, said self-adhesive composition layer also contains one or more of a tack modifier resin, a softening agent, and a filler as essential constituents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-3476

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 J 7/02

175/04

識別記号

J L E A
J J Z B
J F C A
J F H B

庁内整理番号

6944-4 J
6944-4 J
7602-4 J
7602-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 装飾用粘着性シート・テープ

⑯ 特 願 昭63-148965

⑰ 出 願 昭63(1988)6月16日

⑱ 発 明 者 坪 田 富 久 治 福井県福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社
社内

⑲ 発 明 者 津 田 恒 一 福井県福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社
社内

⑳ 発 明 者 林 和 徳 福井県福井市二の宮2丁目7番1号 新興化学工業株式会社
社内

㉑ 出 願 人 新興化学工業株式会社 福井県福井市二の宮2丁目7番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 澤 喜代治

明 細 書

1. 発明の名称

装飾用粘着性シート・テープ

2. 特許請求の範囲

(1) 装飾用基材の片面に粘着性組成物を形成してなる装飾用粘着性シート・テープにおいて、該粘着性組成物が、分子末端に水酸基を有し、且つ数平均分子量が500～5000の低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物を必須成分とするものからなることを特徴とする装飾用粘着性シート・テープ。

(2) 装飾用基材の片面に粘着性組成物を形成してなる装飾用粘着性シート・テープにおいて、該粘着性組成物が、分子末端に水酸基を有し、且つ数平均分子量が500～5000の低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物、更に粘着性解質用樹脂、軟化剤又は充填剤のうち少なくともいずれか1種を必須成分とするものからなることを特徴とする装飾用粘着性シート・テープ。

3. 発明の詳細な説明

(a) 産業上の利用分野

本発明は、各種の被着体に貼着後剥離しても破残りがなく、しかも被着体同士を接着してもその剥離が容易であって被着体への貼着作業性が良好であり、しかも被着体に貼着されてその装飾性を向上させる装飾用粘着性シート・テープに関するものである。

(b) 従来の技術

従来の装飾用粘着性シート・テープとしては、プラスチックフィルム、紙、布、金属箔或いはこれらの複合体からなる装飾用基材に、天然ゴムや合成ゴムに粘着性付与樹脂等を配合したゴム系粘着剤、或いはアクリル酸とアクリル酸エステル等を共重合させて得られたアクリル系粘着剤を塗布、形成したものが用いられている。

(c) 発明が解決しようとする課題

この装飾用粘着性シート・テープは貼り合わせの簡便さから広範囲に用いられているが、粘着剤が極めて不安定で塑性変形しやすいため次のよう

な欠点を有していた。

即ち、(1)この装飾用粘着性シート・テープを被着体に貼着する際、当該粘着性シート・テープが誤って折れ重なり、この結果、糊面同士が接合し合うことがあるが、この場合、その接着力が強過ぎるため、その剥離が困難になったり、その剥離のときに装飾用粘着性シート・テープが破れて使用することができなくなったり、或いは、粘着剤層間の破壊が生じて粘着剤層の表面に凹凸ができるので、これをそのまま被着体に貼着したとき表面に凹凸ができて不体裁になることがある。

(2)又、この装飾用粘着性シート・テープを被着体に貼着すると、被着体表面上の微細なクレバスに粘着剤が流入して接着面積が増大するために、接着力は短時間に至極大きくなるのであり、このため、例えばこの粘着性シート・テープを被着体に美観に貼ることができなかつたとき、これを剥離しての張り替えが困難になるのであった。

(3)更に、この装飾用粘着性シート・テープは被着体に貼着されてその装飾性を向上させるもの

性組成物を用いることにより、各種被着体への貼着、剥離が容易であり、しかも被着体に貼着後剥離しても糊残がなく、加えて、糊面同士を貼着してもその剥離が容易な装飾用粘着シート・テープを提供することを目的とするものである。

(d) 課題を解決するための手段

本発明者らは上記の問題点を一挙に解決すべく鋭意検討を重ねた結果、装飾用粘着性シート・テープの粘着剤としてポリウレタン系粘着性組成物を用いるのが好ましく、しかも該ポリウレタン系粘着性組成物においてそのポリオール成分として分子末端に水酸基を有し、且つ数平均分子量が500～5000の低分子量ポリオレフィン系ポリオールを用いると、優れた特性の装飾用粘着性シート・テープが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本願の請求項1の発明は、上記目的を達成するために、この種、装飾用粘着性シート・テープにおいて、該粘着性組成物として、分子末端に水酸

基を有し、且つ数平均分子量が500～5000の低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物を必須成分とするポリウレタン系粘着剤を有し、このため、その長期使用によって表面に汚れや破れが生じるとその張り替えが必要となるが、この汚れた粘着性シート・テープの剥離が困難になるのであり、しかも粘着剤の凝集力が小さいためにその剥離の際に粘着剤が被着体に転着し、この上にそのまま新たな装飾性粘着性シート・テープを張ると、当該粘着剤の転着部位に凸部ができ、つまり、被着体の装飾面に凹凸ができ、美的効果が著しく損なわれることがある。

これらの課題を解決するため、この種の装飾用粘着性シート・テープの粘着剤として、高分子量の粘着性ゴムを使用し、これによって、粘着剤の塑性変形をある程度制御したり、架橋剤を添加したり、紫外線や電子線により物理的架橋を行って凝集力を増すなどの提案がなされているが、未だ充分なものが得られていない。

本発明は、この種装飾用粘着性シート・テープにおいて、その粘着剤組成物として特定の低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物を必須成分とするポリウレタン系粘着

剤を有し、且つ数平均分子量が500～5000の低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物を必須成分とするものを用いたものである。

本発明に用いられる低分子量ポリオレフィン系ポリオールは、分子末端に1個以上の水酸基を有し、且つ主鎖が実質的に飽和された分子量500～5000の常温で液体ないし半固体のものであるが、このうち1分子当たりの平均水酸基数が1.5以上、好ましくは1.5～3.0のものが好ましい。

分子量が、500未満では、凝集力が低く被着体に糊残りしやすくなり、このため凝集力を向上させるために架橋密度を上げると粘着組成物になるが堅くてもろいシートとなるので好ましくなく、一方、5000を超えると粘着力が低くなり、被着体への接着性が悪くなるので好ましくないものであり、これらの観点より、特に分子量が1000～3000の常温で液体のものが好ましい。

この低分子量ポリオレフィン系ポリオールは分

子中に実質的に不飽和結合を有しないのである。

上記低分子量ポリオレフィン系ポリオールは、製造例としては、例えば特公昭59-2452号公報に開示されている方法が挙げられる。

ところで、本発明においては、上記オレフィン系ポリオールにおいて、分子末端のみに1以上の水酸基を有するものが、以下に述べる理由より好ましい。

即ち、この分子末端に1以上の水酸基を有する低分子量ポリオレフィン系ポリオールは、その骨格内に極性基を含まず、従って、その構造から本質的に吸湿性が少なく、一般のエーテル系、エステル系のポリウレタンと比較して耐加水分解性、防湿性に優れ、しかも分子中に不飽和結合を含まないから安定で、長期間にわたって硬度が変化せず、しかも耐熱性、耐候性が優れているのである。

又、本発明で用いられるポリイソシアネートとしては、二価のイソシアネートであれば特に限定されるものではなく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネー

ト、エチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニールメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-1,4-ジイソシアネート等が挙げられる。この場合、三価のイソシアネートも併用することができるが、その配合割合は二価のイソシアネート100重量部に対して5重量部以下にする必要があり、三価のイソシアネートの配合割合が5重量部を超えると粘着剤組成物としての物性が悪くなって優れた特性の装飾用粘着性シート・テープが得られない場合があるから避けるのが好ましい。

上記のポリイソシアネート(A)と低分子量ポリオレフィン系ポリオール(B)の配合割合としては、当該(B)100重量部に対して通常(A)が5~100重量部の範囲で選択でき、(A)が、5重量部未満では架橋密度が低いために凝集力が弱くなって被着体に糊残りするので好ましくなく、一方、

100重量部を超えると架橋密度が高くなり過ぎて粘着力が低くなり、しかも価格が高く、コスト面でも不利になるので好ましくないものであり、これらの観点より、(A)が10~80重量部程度とするのが最も望ましい。

本発明に用いられるポリウレタン系粘着性組成物は上記成分を必須とするものであるが、所望により、安定剤、染、顔料、難燃剤、変性剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、防錆剤、発泡剤等の添加剤を低分子量ポリオレフィン系ポリオール100重量部に対して50重量部以下の割合で配合してもよいのである。

そして、本発明の装飾用粘着性シート・テープは上記ポリウレタン系粘着性組成物を装飾用基材の片面に形成したものであるが、該装飾用基材は装飾を目的としたシートやテープであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば装飾性のプラスチックフィルム、紙、布、金属箔或いはこれらの複合体からなるシートやテープが挙げられる。

又、本発明の装飾用粘着性シート・テープにおいて、そのポリウレタン系粘着性組成物として、分子末端に水酸基を有し、且つ数平均分子量が500~5000の低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物、更に粘着性改質用樹脂、軟化剤及び充填剤のうち少なくともいずれか1種を必須成分とするものを用いたものが好ましい。

このポリウレタン系粘着性組成物は上述の装飾用粘着性シート・テープの改良発明に関するものであり、従って、本発明に用いられる、装飾用基材、低分子量ポリオレフィン系ポリオールとポリイソシアネート化合物、更に安定剤等の添加剤は上記と同様のものが挙げられ、又、その配合割合も上記の場合と同様である。

本発明に用いられる粘着性改質用樹脂は、ポリウレタン系粘着性組成物の粘着性を改良したり、接着性、耐熱性、耐候性、耐寒性等を改良するためのものであり、具体的には、例えば脂肪族系炭化水素樹脂、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、

C₆₀系石油樹脂、C₆₀系石油樹脂、エステルゴム、アルキルフェノール樹脂等が使用される。

この粘着性改質用樹脂の配合割合としては、上記低分子量ポリオレフィン系ポリオール100重量部に対して通常40～350重量部の範囲で選択でき、その配合割合が、40重量部未満になると、粘着性、接着性の向上が認められないので好ましくなく、一方、350重量部を超えるとシート状に形成したときこの樹脂の膜が粘着性組成物表面を覆う結果、タックが非常に少なくなるので好ましくなく、従って、これらの観点より、100～300重量部程度とするのが最も良いのである。

又、本発明に用いられる軟化剤は、粘着性組成物全体の粘度を下げ、濡れ特性を改善するのに役立つ。又、軟化剤の種類によっては低温特性の改善、感熱の改善などをするために用いられるものであり、具体的には、例えば各種可塑剤、ポリブテン、ポリイソブチレン低重合体、ポリビニルイソブチルエーテル低重合体、ラノリン、プロセス

オイル、植物油等が挙げられる。

この軟化剤の配合割合としては、上記低分子量ポリオレフィン系ポリオール100重量部に対して通常10～350重量部の範囲で選択でき、その配合割合が、10重量部未満になると、その添加による効果が十分に得られないので好ましくなく、一方、350重量部を超えると軟化剤のブルーミング現象が発生するので好ましくなく、従って、これらの観点より、50～300重量部程度とするのが最も望ましいのである。

本発明に用いられる充填剤としては、コスト低下、凝集力調整、着色、粘着力の調整等をするためのものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば砂、石英などの天然シリカ、亜鉛華、酸化チタン、湿式法や乾式法で製造した合成シリカ、カオリン、マイカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、又はクレー、タルク、石棉などの天然珪酸塩、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムなどの合成珪酸塩、或いは硫酸カルシウム、鉄粉等の金属粉、炭酸マグネ

シウム、カーボンブラック、有機繊維、ガラス繊維、アルミナ、澱粉等が挙げられる。

この充填剤の配合割合としては、上記低分子量ポリオレフィン系ポリオール100重量部に対して通常10～100重量部の範囲で選択でき、その配合割合が、10重量部未満になると、その添加による効果が得られないので好ましくなく、一方、100重量部を超えると粘着力が著しく低下するので好ましくなく、従って、これらの観点より、充填剤の配合割合は10～100重量部程度とするのが最も望ましいのである。

本発明の装飾用粘着性シート・テープは、特に窓ガラス、ショーウィンド、タイル、プラスチックフィルム、プラスチック板、金属板、木板、塗装板等の被着体の平滑な表面に貼付してその装飾性を向上させる用途、特に被着体に貼着、張り替えが繰り返される用途に最適である。

(e) 作用

本発明の装飾用粘着性シート・テープは、上記構成を有し、その粘着性組成物として特定のポリ

ウレタン系粘着性組成物を用いたものであり、該ポリウレタン系粘着性組成物はポリオール成分として、分子末端に1以上の水酸基を有する低分子量ポリオレフィン系ポリオールを用いたものであり、該低分子量ポリオレフィン系ポリオールはその骨格内に極性基を含まず、従って、その構造から本質的に吸湿性が少なく、一般のエーテル系、エステル系のポリウレタンと比較して耐加水分解性、防湿性に優れ、しかも分子中に不飽和結合を含まないから安定で、長期間にわたって硬度が変化せず、しかも耐熱性、耐候性が優れている作用を有するのである。

又、本発明の装飾用粘着性シート・テープは、各種被着体に貼着後剥離しても糊残りが無い。又、糊面同士を貼着してもその剥離が容易なので被着体への貼着作業性が良好であり、しかも被着体に貼着されてその装飾性を向上させる作用を有するのである。

(f) 実施例

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する

が、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

分子末端に水酸基を有する低分子量ポリオレフィン系ポリオール(数平均分子量1000~2000、1分子当たりの平均水酸基数2.4)100重量部に、ポリイソシアネートであるジフェニールメタン-4,4'-ジイソシアネート20重量部を添加、混合させて、本発明で用いるポリウレタン系粘着性組成物を調整した。

これを厚さ12 μ mのポリエステルフィルム(帝人社製の商品名テトロンフィルム#12)の片面に、流延塗工し、温度150 \pm 10 $^{\circ}$ Cで15分間の加熱乾燥を行うことにより、粘着層厚が30 μ mである本発明の装飾用粘着性シートを得た。

比較例

アクリル系粘着剤(大日本インキ化学社製、商品名ファイントラックSPS-1014)100重量部に架橋剤(大日本インキ化学社製、商品名バーノックD-75-45)7重量部を添加混合させ、これを実施例と同様にして粘着層が30 μ m

の片面粘着性シートを得た。

上記の実施例及び比較例の粘着性シートを第1表に示す、各種被着体に貼り、温度80 $^{\circ}$ Cで4週間放置後室温まで冷却し、ショッパー型引張試験機で30.0mm/分の速さで180度ピール試験を行って各種被着体への剥離残りを観察した。又、断面同士の剥離回数を測定した。

それらの試験結果を第1表に示す。

又、SUS板粘着力及び保持力の評価結果を第2表に示す。

実施例 2~4

第2表に各々示す、低分子量ポリオレフィン系ポリオール(分子量1000~2000、1分子当たりの平均水酸基数2.4)、ポリイソシアネートであるジフェニールメタン-4,4'-ジイソシアネート、脂肪族系炭化水素樹脂(日本ゼオン社製、商品名クイントンシリーズ)及び充填剤を、第2表に各々示す配合割合で配合して十分に攪拌、混合し、これを実施例1と同様にして、本発明で用いるポリウレタン系粘着性組成物を調整した。

この各々のポリウレタン系粘着性組成物を用い、実施例1と同様にして、粘着層厚が30 μ mである本発明の装飾用粘着性シートを各々得た。

かくして得られた各々の装飾用粘着性シートの各種特性を、上記と同様に測定した結果を第1表及び第2表に示す。

(以下余白)

第1表

	被着体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
各被着体への糊残りの有無 (80℃で4週間放置後)	ステンレス板	無	無	無	無	凝集破壊
	ガラス板	無	無	無	無	凝集破壊
	タイル	無	無	無	無	凝集破壊
	上質紙	無	無	無	無	紙の層間破壊
	ABS樹脂板	無	無	無	無	凝集破壊
	アクリル板	無	無	無	無	凝集破壊
	アクリル塗装板	無	無	無	無	凝集破壊
	硬質塩ビ板	無	無	無	無	凝集破壊
	ポリプロピレン板	無	無	無	無	無
	アルミニウム板	無	無	無	無	凝集破壊
	メラミン樹脂板	無	無	無	無	凝集破壊
糊面同士の剥離回数	— —	100回以上繰り 返しても異常なし	100回以上繰り 返しても異常なし	100回以上繰り 返しても異常なし	100回以上繰り 返しても異常なし	1回で糊の層 間破壊

第2表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
ポリオール	100	100	100	100	—
ポリイソシアネート	20	20	20	20	—
クイントンC-100	—	100	150	—	—
クイントンA-100	—	—	—	100	—
クイントンD-100	—	—	—	—	—
炭酸カルシウム	—	50	—	50	—
対SUS板粘着力 (g/19mm幅) *1	110	350	1490	890	425
保持力 *2	ずれ無し	ずれ無し	ずれ無し	ずれ無し	ずれ有り
特性					

*1 測定方法 JIS C 2338 7.3.4による。

*2 測定方法 JIS Z 1524 7.13による。

測定条件 被着体 ステンレス板

貼付け面積 (タテ×ヨコ) 20mm×10mm

雰囲気温度 40℃

荷重 500g

時間 200分

第1表に示す結果より、各実施例のものは総ての被着体に対し糊残りが生じないのに対し、比較例のものはポリプロピレン板を除いて総ての被着体に糊残りが生じることが認められた。

又、各実施例のものは糊面同士の接着、剥離を100回以上繰り返しても異常がなく、この装飾用粘着性シートを被着体に張り付ける際、誤って、糊面同士が接着してもこれを簡単に剥離できるのであり、この剥離後に被着体に貼着できるのである。

又、第2表に示す結果より、各実施例のものは保持力が良好でズレが生じないのに対し、比較例のものはズレが生じるのであり、しかも各実施例のものは、糊面同士が接着してもこれを簡単に剥離することが認められた。

これに対して、比較例のものは糊面同士が接着するとその剥離が困難であり、しかも糊面同士が1回接着すると糊の層間剥離が生じることが認められる。

(g) 発明の効果

本発明の装飾用粘着性シート・テープは、上述のように構成されているので、以下に述べる効果を奏する。

請求項1の装飾用粘着性シート・テープにおいては、その粘着剤組成物として特定のポリウレタン系粘着性組成物を用いたものであり、該ポリウレタン系粘着性組成物はそのポリオール成分として特定の低分子量ポリオレフィン系ポリオールを用いたものであって、該低分子量ポリオレフィン系ポリオールにはその骨格内に極性基を含まず、従って、耐加水分解性、防湿性に優れ、しかも分子中に不飽和結合を含まないから安定で、長期間にわたって硬度が変化せず、しかも耐熱性、耐候性が優れているのであり、しかも各種被着体に貼着後剥離しても糊残りがないうえ、糊面同士を貼着してもその剥離が容易なので誤って糊面同士が接着してもこれを剥離しての被着体への貼着作業性が良好であり、しかも被着体に貼着されてその装飾性を向上させる効果を有するのである。

請求項2の装飾用粘着性シート・テープにおい

ては、その粘着剤組成物として特定のポリウレタン系粘着性組成物を用いたものであり、該ポリウレタン系粘着性組成物はそのポリオール成分として特定の低分子量ポリオレフィン系ポリオールを用いたものであって、該低分子量ポリオレフィン系ポリオールはその骨格内に極性基を含まず、従って、耐加水分解性、防湿性に優れ、しかも分子中に不飽和結合を含まないから安定で、長期間にわたって硬度が変化せず、しかも耐熱性、耐候性が優れているのであり、しかも各種被着体に貼着後剥離しても糊残りがないうえ、糊面同士を貼着してもその剥離が容易なので被着体への貼着作業性が良好であり、しかも被着体に貼着されてその装飾性を向上させる効果を有するのである。

又、この装飾用粘着性シート・テープにおいては、加えて、粘着性解質用樹脂、軟化剤及び充填剤のうち少なくともいずれか1種を配合しているのでその配合剤に応じて、粘着性、凝集性、タック性、濡れ性或いは低温特性等が向上する効果を有するのである。